

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B01D 19/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/03243

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 29. Januar 1998 (29.01.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03683

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juli 1997 (11.07.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 29 038.4 19. Juli 1996 (19.07.96) DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN (DE/DE); Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder: WOLLENWEBER, Horst-Werner; Nördlinger
Strasse 9, D-40597 Düsseldorf (DE). HEIDBREDER,
Andreas; Urdenbacher Dorfstrasse 9, D-40593 Düsseldorf
(DE). SAUF, Silvia; Friedhofstrasse 7, D-40878 Ratingen
(DE). SLADEK, Pavel; Andreasstrasse 55, D-52353 Düren
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, NO, PL, SI, SK, TR, UA,
europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

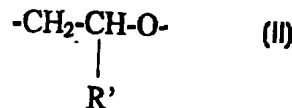
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: USE AS ANTIFOAMING AGENTS OF ETHYLENE OXIDE - PROPYLENE OXIDE ADDITION COMPOUNDS OF
GLYCEROL OR POLYGLYCEROL REACTED WITH ALPHA-OLEFIN EPOXIDES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON MIT ALPHA-OLEFINEPOXIDEN UMGESETZTEN ETHYLENOXID/PROPYLENOXID-
ANLAGERUNGSVERBINDUNGEN DES GLYCERINS ODER POLYGLYCERINS ALS ENTSCHÄUMER

(57) Abstract

The invention concerns the use of glycerol or polyglycerol addition compounds of general
formula (I) $[R]_x-(EO)_n-(PO)_m-(AO)_p-H$, in which $[R]_x$ stands for a glycerol or polyglycerol group
and EO designates an ethylene oxide unit, PO designates a propylene oxide unit and AO designates
a group of formula (II), in which R' designates a linear alkyl group with between 2 and 18 carbon
atoms, x is a number between 1 and 6, n is a number between 5 and 60, m is a number between 30 and 300, and p is a number between 1
and 10. The compound of formula (I) is prepared by adding n mol EO and m Mol PO per mol of glycerol or polyglycerol in a first step. In
a second step, p mol of a linear alpha-olefin epoxide with between 4 and 20 carbon atoms per mol of alkoxylated glycerol or polyglycerol is
added. The substances are used as antifoaming agents in aqueous systems, for example in the food, paper, paint and dye-making industries.



(57) Zusammenfassung

Beansprucht wird die Verwendung von Glycerin- oder Polyglycerin-Anlagerungsprodukten der allgemeinen Formel (I) $[R]_x-(EO)_n-(PO)_m-(AO)_p-H$, in der $[R]_x$ für einen Glycerin- oder Polyglycerinrest steht und EO eine Ethylenoxideinheit, PO eine Propylenoxideinheit und AO einen Rest der Formel (II) bedeutet, wobei R' ein linearer Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, x eine Zahl zwischen 1 und 6, n eine Zahl zwischen 5 und 60, m eine Zahl zwischen 30 und 300 und p eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, wobei die Verbindung der Formel (I) hergestellt wird, indem in einer ersten Stufe n Mol EO und m Mol PO pro Mol Glycerin oder Polyglycerin angelagert werden und in einem zweiten Schritt p Mol eines linearen alpha-Olefinepoxids mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Mol alkoxylierten Glycerins oder Polyglycerins angelagert werden, als Entschäumer in wässrigen Systemen, beispielsweise in der Nahrungsmittel-, Papier- sowie der Lack- und Farbstoffindustrie.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Verwendung von mit alpha-Olefinepoxiden umgesetzten Ethylenoxid/Propylenoxid-Anlagerungsverbindungen des Glycerins oder Polyglycerins als Entschäumer"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von mit alpha-Olefinepoxiden umgesetzten Ethylenoxid/Propylenoxid-Anlagerungsverbindungen des Glycerins oder Polyglycerins als Entschäumer in wässrigen Systemen.

Für eine Vielzahl technischer Prozesse stellt die mit Anwesenheit bzw. mit dem Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen verbundene Schaumentwicklung ein ernsthaftes Problem dar.

Beispielsweise kann es bei der Papierfabrikation durch den Luftgehalt des Wasserkreislaufs zu Schaumbildung kommen, die die Qualität des fertigen Papiers durch Schmutzflecken beeinträchtigt. Bei der Homogenisierung von wasserbasierten Lack- oder Farbbestandteilen kann es durch Schaumbildung zu Lufteinschlüssen innerhalb der Farbe oder des Lacks kommen, die zu ungleichmäßigem Farbauftrag führen können. Bei der industriellen Herstellung oder Verarbeitung von Nahrungsmitteln kommt der Bekämpfung und Verhütung von Schäumen ebenfalls beträchtliche Bedeutung zu. So können beispielsweise bei der industriellen Verarbeitung zuckerhaltiger Pflanzensäfte, wie sie im großen Maßstab bei der Gewinnung von Zuckerrüben erfolgt, besondere Schwierigkeiten durch übermäßige Schaumentwicklung in der Saftgewinnung, -reinigung und in den Verdampfern auftreten. Auch bei der Produktion von Kartoffelfertigprodukten, aber auch bei der Erzeugung von Backhefe unter Verwendung von Melasse, können die stärkehaltigen wässrigen Lösungen zu Schaumproblemen führen.

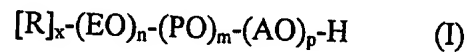
Zur Bekämpfung bzw. Verhinderung von Schäumen sind im Stand der Technik zahlreiche Verbindungsklassen vorbeschrieben. Insbesondere für die Entschäumung in der Zucker- und Hefeindustrie sind seit langem Fette und Öle wie Rüb-, Erdnuß-, Olivenöl sowie Wollfett in Gebrauch. Darüber hinaus werden in neuerer Zeit auch alkoxylierte Verbindungen als Entschäumer vorgeschlagen. Die DE 35 35 731 A1 beschreibt als Antischaummittel für Polymerdispersionen Reaktionsprodukte von endständigen linearen Epoxidverbindungen mit Alkylenglykoetherverbindungen. Der DE 21 64 907 B2 ist zu entnehmen, daß sich Ethylenoxid- / Propylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole als Entschäumer eignen. Die DE 36 36 086 A1 beschreibt Fettsäureester von Polyglycerinpolyglykoethern als Entschäumer in wässrigen Zusammensetzungen. Die Polyglycerinpolyglykoether werden hergestellt, indem man pro Mol der im Polyglycerin vorhandenen Hydroxylgruppen mit 2 bis 15 Mol Ethylenoxid, 10 bis 60 Mol Propylenoxid und 1 bis 3 Mol Fettsäure umsetzt. Die DE 35 31 212 A1 beschreibt als Entschäumer Glycerin- und Polyglycerinblockpolymere, die pro Mol Glycerin oder Polyglycerin in einer ersten Stufe mit 1 bis 15 Mol Ethylenoxid, in einer zweiten Stufe mit 50 bis 250 Mol Propylenoxid und in einer dritten Stufe mit 1 bis 15 Mol Ethylenoxid umgesetzt werden.

Aufgrund der vielfältigen anwendungstechnischen Anforderungen an Entschäumer, insbesondere in Bezug auf deren Stabilität gegenüber Hydrolyse und der biologischen Abbaubarkeit, besteht nach wie vor das Bedürfnis, weitere Verbindungen als Entschäumer zugänglich zu machen.

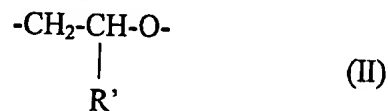
Es wurde nun gefunden, das sich bestimmte endgruppenverschlossene Glycerin- bzw. Polyglycerinblockpolymere als Entschäumer eignen und dabei

gegenüber bekannten Verbindungen eine verbesserte entschäumende Wirkung aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Glycerin- oder Polyglycerin-Anlagerungsprodukten der allgemeinen Formel (I)



in der $[R]_x$ für einen Glycerin- oder Polyglycerinrest steht und EO eine Ethylenoxideinheit, PO eine Propylenoxideinheit und AO einen Rest der Formel (II)



bedeutet, wobei R' ein linearer Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, x eine Zahl zwischen 1 und 6, n eine Zahl zwischen 5 und 60, m eine Zahl zwischen 30 und 300 und p eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, wobei die Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden indem in einem ersten Schritt n Mol EO und m Mol PO pro Mol Glycerin oder Polyglycerin angelagert werden und in einem zweiten Schritt p Mol eines linearen alpha-Olefinepoxids mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Mol alkoxylierten Glycerins oder Polyglycerins angelagert werden, als Entschäumer in wäßrigen Systemen.

Die Anlagerungsprodukte der Formel (I) sind bekannt. Die EP 345 684 A2 beschreibt Reinigungsmittel, die ein Chlorbleichmittel enthalten und zusätzlich ein gegenüber diesen Bleichmitteln stabiles nichtionische Tensid enthalten, unter dessen allgemeine Formel auch Glycerin-EO/PO-Anlagerungsprodukte der Formel (I) fallen. Die Verwendung derartiger Verbindungen als Entschäumer wird jedoch nicht beschrieben. Die EP 340 704 A2

beschreibt eine wässrige saure Reinigerformulierung, die als Verdicker ein Polyetherpolyol enthält, welches beispielsweise durch Umsetzung von Glycerin mit Ethylenoxid und Propylenoxid und anschließender Reaktion mit einem 1,2-Alkylenoxid, hergestellt wird. Eine entschäumende Wirkung dieser Verbindungen wird nicht beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, indem man Glycerin oder Polyglycerine mit Ethylenoxid und Propylenoxid in Gegenwart saurer oder alkalischer Katalysatoren unter Druck und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise zwischen 80 °C und 200 °C, umsetzt. Die Alkoxylierung kann in der Weise vorgenommen werden, daß man das Glycerin oder Polyglycerin in einer Random-Polymerisation gleichzeitig mit den vorgesehenen Mengen Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt. Weiterhin kann man Glycerin- oder Polyglycerin-EO/PO-Blockpolymere herstellen, indem zuerst mit dem einen und dann mit dem anderen Alkylenoxid umgesetzt wird, wobei sowohl die Reihenfolge Ethylenoxid/Propylenoxid als auch Propylenoxid/Ethylenoxid möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen der Formel (I) verwendet, bei denen das Glycerin oder Polyglycerin zuerst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid umgesetzt wird.

Die Polyglycerine, die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen eingesetzt werden, fallen beispielsweise bei der technischen Glycingewinnung als Destillationsrückstände an, können aber auch durch Kondensation von Glycerin in Gegenwart alkalischer Katalysatoren unter Luftausschluß bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck gewonnen werden. In der Regel werden die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen aus technischen Polyglycerinen hergestellt, bei denen es sich um Gemische der verschiedenen Oligomeren handelt. Bevorzugt ist die Verwendung

von Verbindungen der Formel (I), in denen x eine Zahl zwischen 2 und 5 bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Verbindungen der Formel (I) in denen x eine Zahl zwischen 2 und 6 ist, verwendet, bei deren Herstellung pro Mol Polyglycerin $n = 150$ bis 300 Mol Propylenoxid und $m = 30$ bis 60 Mol Ethylenoxid angelagert werden. Weiterhin werden bevorzugt Verbindungen der Formel (I), bei denen x gleich 1 ist, verwendet, bei deren Herstellung pro Mol Glycerin $n = 10$ bis 40 Mol Ethylenoxid und $m = 40$ bis 100 Mol Propylenoxid angelagert werden.

Die alkoxylierten Glycerine oder Polyglycerine werden in einem zweiten Schritt mit linearen alpha-Olefinepoxiden mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen zu Verbindungen der Formel (I) umgesetzt. Dabei wird pro Mol Glycerin oder Polyglycerin zwischen 1 und 10 Mol alpha-Olefin angelagert. Die alkoxylierten Glycerine und Polyglycerine werden dazu in an sich bekannter Weise unter alkalischer Katalyse mit den epoxidierten alpha-Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen versetzt und bei Temperaturen zwischen 80 °C und 200 °C bei Normaldruck zur Reaktion gebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen der Formel (I) verwendet, die durch Reaktion alkoxylierten Glycerins oder Polyglycerins mit alpha-Olefin-epoxiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen erhalten werden. In diesen Verbindungen enthält der Rest R' der Formel (II) 6 bis 16 Kohlenstoffatome. Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in denen x gleich 1 ist, die durch Umsetzung eines erfindungsgemäß alkoxylierten Monoglycerins mit $p = 3$ oder 4 Mol eines linearen alpha-Olefins hergestellt werden. Bevorzugt ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in denen x eine Zahl zwischen 2 und 6 ist, die

durch Umsetzung eines erfindungsgemäßen alkoxylierten Polyglycerins mit 3 bis 8 Mol eines linearen alpha-Olefins hergestellt werden.

Die epoxidierten alpha-Olefine sind bekannte Verbindungen, die durch Epoxidierung der entsprechenden 1,2-ungesättigten Alkylene gewonnen werden können. Als alpha-Olefinepoxide können sowohl solche mit einer geraden Zahl an Kohlenstoff-atomen eingesetzt werden oder solche, die eine ungerade Anzahl an Kohlenstoff-atomen aufweisen, sowie Mischungen dieser Typen. Bedingt durch den Herstellungsprozess können die linearen alpha-Olefine auch als Mischungen verschiedener Isomere vorliegen, beispielsweise mit unterschiedlichen C-Kettenlängen oder Stellung der Epoxid-Funktion.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel (I) sind flüssige niedrigviskose Verbindungen, die eine gute entschäumende Wirkung zeigen, biologisch abbaubar sind und nur eine sehr geringe Neigung zur Hydrolyse aufweisen. Die Verbindungen der Formel (I) können pur oder in Lösung beziehungsweise als Dispersion den wässrigen Systemen zugesetzt werden. Als Lösungs- oder Dispersionsmittel können Alkohole, Ester oder auch Methylenchlorid, vorzugsweise jedoch Wasser, verwendet werden. Die Verbindungen der Formel (I) können erfindungsgemäß in weiten Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Sie zeigen bereits bei Zugabe geringer Mengen, vorzugsweise zwischen 0,002 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des zu entschäumenden wässrigen Systems, gute Wirksamkeit. Die Verbindungen der Formel (I) können auch in Kombination mit anderen bekannten Schauminhibitoren oder Entschäumern verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können bei der Herstellung von Nahrungsmitteln eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel (I) bei der Verarbeitung von Zuckerrüben verwendet, beispielsweise bei der Rübenschwemme und beim Waschen und Schnitzeln der Zuckerrüben, bei der Extraktion des Zuckers aus den Rübenschnitzeln und der nachfolgenden Behandlung mit Kalkmilch als auch bei den mehrstufigen Verdampfern, in denen so lange Wasser entzogen wird, bis ein mit Zucker übersättigter Kristallbrei, die Füllmasse, entsteht. Ebenso können die Verbindungen der Formel (I) in der Hefeindustrie bei der technischen Herstellung von Backhefe durch Fermentation sowie bei der Kartoffelverarbeitung eingesetzt werden. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Lack- und Farbenindustrie. Bei der Homogenisierung von wasserbasierten Lacken und Farben kann es zum Einrühren von Luft kommen, die als Bläschen mit der Farbe oder dem Lack aufgetragen werden. Platzen diese Bläschen entstehen Löcher oder Schwachstellen im Film und Vermindern so die Halbarkeit des Farb- oder Lackauftrags. Ein weiteres Einsatzgebiet stellt die Papierherstellung dar, beispielsweise bei der Sulfitzellstoffkochung, bei der Papiererzeugung, Papierrecycling und beim Papierstreichen, und die Verwendung bei der Aufbereitung von Abwässern.

Beispiele

Herstellung eines mit C₁₂-alpha-Olefinepoxiden umgesetzten Glycerin-EO-PO-Blockpolymeren

774,1 kg (202 mol) eines Glycerin-EO-PO-Blockpolymeren ($x=1$, $n=12,5$, $m=55$) wurden in einem Rührkessel mit 5,1 kg 50 Gew.-%-iger Kalilauge (45,5 mol) vermischt und anschließend 146,6 kg (796,7 mol) eines alpha-Olefinepoxids mit 12 Kohlenstoffatomen zudosiert. Die Mischung wurde auf 160 °C erhitzt bis der Gehalt an freiem Epoxid auf weniger als 0,1 Gew.-% zurückgegangen war. Anschließend wurde das Produkt abgekühlt und nach Zugabe von 4,9 kg Milchsäure (54,4 mol) zur Neutralisation abfiltriert und getrocknet.

freies Epoxid: < 0,1 % OH-Zahl: 46-50 Säurezahl: < 0,5

Prüfung auf entschäumende Wirkung

Zur Prüfung der entschäumenden Wirkung wurde 1 Liter einer wässrigen 10 Gew.-% igen Rübenkrautlösung in eine 5 Liter fassende, skalierte Glassäule eingefüllt und unter Rühren auf die gewünschte Testtemperatur erwärmt. Nachdem die Temperatur erreicht worden war, wurden 100 ppm des Ensäumers zudosiert und anschließend von unten mittels eines Kompressors 600 l/h Luft über einen Zeitraum von 500 Sekunden in das Testgefäß eingeblasen. Das entstehende Schaumvolumen wurde mit Hilfe der Skalierung in Litern abgelesen. In Tabelle 1 finden sich die Schaumvolumina nach 60, 200 und 500 Sekunden für Temperaturen von 30 und 40 °C.

Entschäumer:

E1: Glycerin-EO-PO-Blockpolymer umgesetzt mit C₁₂-Epoxid,

$x = 1$, $n = 12,5$, $m = 55$, $p = 4$

E2: Glycerin-EO-PO-Blockpolymer umgesetzt mit C₁₂-Epoxid,

x = 1, n = 17,5, m = 80, p = 4

V1: Glycerin -EO-PO-Blockpolymer mit Ölsäure verestert,

n = 12,5, m = 55

Tabelle 1

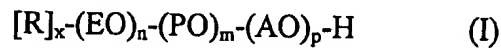
Schaumvolumina in Litern in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Zeit [sec]	E1		E2		V1	
	30 °C	40 °C	30 °C	40 °C	30 °C	40 °C
60	1,6	1,8	1,7	1,8	1,6	2,0
200	1,9	2,3	2,1	2,4	2,6	3,6
500	2,5	3,3	2,8	3,4	4,1	5,6

Die erfindungsgemäß verwendeten Entschäumer zeigen insbesondere bei höheren Temperaturen und längeren Messzeiten eine deutlich bessere schaumdämpfende Wirkung als das Vergleichsprodukt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Glycerin- oder Polyglycerin-Anlagerungsprodukten der allgemeinen Formel (I)



in der $[R]_x$ für einen Glycerin- oder Polyglycerinrest steht und EO eine Ethylenoxideinheit, PO eine Propylenoxideinheit und AO einen Rest der Formel (II)



bedeutet, wobei R' ein linearer Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, x eine Zahl zwischen 1 und 6, n eine Zahl zwischen 5 und 60, m eine Zahl zwischen 30 und 300 und p eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, wobei die Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden indem in einem ersten Schritt n Mol EO und m Mol PO pro Mol Glycerin oder Polyglycerin angelagert werden und in einem zweiten Schritt p Mol eines linearen alpha-Olefinepoxids mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Mol alkoxylierten Glycerins oder Polyglycerins angelagert werden, als Entschäumer in wäßrigen Systemen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Glycerin oder Polyglycerin zuerst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid umsetzt.

- 11 -

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Glycerin oder Polyglycerin gleichzeitig mit Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) in denen x eine Zahl zwischen 2 und 5 ist, eingesetzt werden.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verbindungen der Formel (I) in denen x gleich 1 ist, n eine Zahl von 10 bis 40 und p eine Zahl von 40 bis 100 ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verbindungen der Formel (I), in denen x eine Zahl von 2 bis 6 ist, n eine Zahl von 30 bis 60 und p eine Zahl von 150 bis 300 ist.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R' der Formel (II) 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthält.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verbindungen der Formel (I) in denen x gleich 1 ist, p eine Zahl von 3 oder 4 ist.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verbindungen der Formel (I) in denen x eine Zahl zwischen 2 und 6 ist, p eine Zahl von 3 bis 8 ist.

- 12 -

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei der Verarbeitung von Zuckerrüben eingesetzt wird.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei Fermentationsprozessen eingesetzt wird.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei der Herstellung von Farben und Lacken eingesetzt wird.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei der Herstellung und Aufarbeitung von Papier eingesetzt wird.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei der Aufbereitung von Abwasser eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 97/03683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 637 869 A (R.K.SEIZINGER) 25 January 1972 see the whole document	1,3,13, 14
Y	EP 0 345 684 A (BASF CORP.) 13 December 1989 cited in the application see claims 1-5	1,3,13, 14
A	EP 0 340 704 A (BASF AG) 8 November 1989 cited in the application see claims 1-3	1
A	DE 36 36 086 A (HENKEL KGAA) 28 April 1988 cited in the application see claims 1-17	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 1997

Date of mailing of the international search report

18. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertram, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 97/03683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3637869 A	25-01-72	AT 305959 A	15-02-73
		CA 944364 A	26-03-74
		CH 550836 A	28-06-74
		SE 374735 B	17-03-75

EP 345684 A	13-12-89	US 4913833 A	03-04-90
		CA 1317525 A	11-05-93
		JP 2038499 A	07-02-90

EP 340704 A	08-11-89	DE 3815291 A	23-11-89
		DE 58906336 D	20-01-94
		US 4965009 A	23-10-90

DE 3636086 A	28-04-88	DE 3788553 D	03-02-94
		DK 554187 A	24-04-88
		EP 0264826 A	27-04-88
		ES 2060589 T	01-12-94
		JP 2525430 B	21-08-96
		JP 63132935 A	04-06-88
		US 4895681 A	23-01-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03683

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D19/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 637 869 A (R.K.SEIZINGER) 25.Januar 1972 siehe das ganze Dokument ---	1,3,13, 14
Y	EP 0 345 684 A (BASF CORP.) 13.Dezember 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5 ---	1,3,13, 14
A	EP 0 340 704 A (BASF AG) 8.November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3 ---	1
A	DE 36 36 086 A (HENKEL KGAA) 28.April 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-17 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3.November 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18.11.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertram, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03683

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3637869 A	25-01-72	AT 305959 A	15-02-73
		CA 944364 A	26-03-74
		CH 550836 A	28-06-74
		SE 374735 B	17-03-75

EP 345684 A	13-12-89	US 4913833 A	03-04-90
		CA 1317525 A	11-05-93
		JP 2038499 A	07-02-90

EP 340704 A	08-11-89	DE 3815291 A	23-11-89
		DE 58906336 D	20-01-94
		US 4965009 A	23-10-90

DE 3636086 A	28-04-88	DE 3788553 D	03-02-94
		DK 554187 A	24-04-88
		EP 0264826 A	27-04-88
		ES 2060589 T	01-12-94
		JP 2525430 B	21-08-96
		JP 63132935 A	04-06-88
		US 4895681 A	23-01-90
